

氏 名	井澤 宏輝
所 属	理工学研究科 電気電子工学専攻
学 位 の 種 類	博士（工学）
学 位 記 番 号	理工博 第 200 号
学位授与の日付	平成 28 年 3 月 25 日
課程・論文の別	学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題名	構造相変態 PIT 法による鉄カルコゲナイド系超伝導線材の作製と超伝導特性向上に関する研究
論文審査委員	主査 准教授 三浦 大介 委員 教 授 須原 理彦 委員 准教授 中村 成志 委員 准教授 高野 義彦（筑波大学）

【論文の内容の要旨】

本文

本研究では近年発見された鉄系超伝導体，とりわけ鉄カルコゲナイド系超伝導体に着目し，その応用を目指した線材作製手法の開発，および超伝導特性向上に関する研究を行った．鉄カルコゲナイド系の典型物質である FeSe は鉄系超伝導体において最も単純な結晶構造を持ち，結晶異方性が小さく，臨界温度 (T_c) が約 10 K の超伝導体である．その T_c は高圧の印加や元素置換により大幅に上昇することが報告されている．例えば，FeSe の Se を Te に一部置換することにより， T_c は約 14 K まで上昇する．さらに，カリウムを結晶中の Fe₂Se₂ 層間へインターカレーションすることより， T_c は 30 K 以上に上昇する．さらに鉄カルコゲナイド系は非常に高い上部臨界磁場 ($H_{c2}(0) \approx 50\text{--}100\text{ T}$) を持ち，また FeAs 系超伝導体に比べて低毒性であるため，強磁場応用に用いる超伝導線材として実用化が大いに期待されている．

FeSe 超伝導線材の開発は，化合物超伝導体の線材化において一般的な手法であるパウダーインチューブ法 (PIT 法) を用い，原料粉末をチューブ（金属シース）に詰めてから加工し，生成熟処理を行なう①In-situ PIT 法と，予め合成した超伝導粉末を使用する②Ex-situ PIT 法の 2 つの手法で試みられていたが，それぞれの作製プロセスにおいて，以下に示す間

題点が生じていた.

- ① In-situ PIT 法で作製した線材は, 出発原料 (カルコゲン) が蒸発し易く, 線材の超伝導コア密度が低下する為, 高電流密度化が難しい.
- ② Ex-situ PIT 法で作製した線材では, 金属シース界面および結晶グレイン間の電気的結合性が低く, 高い輸送性能が得られない.

本研究ではこれらの問題を解決するため, 結晶構造の相変態に着目した新しい鉄系超伝導線材の作製手法である, 構造相変態 PIT 法を開発した. 本手法は, 結晶構造が高密度な Fe_{1-x}Se (六方晶構造) を出発原料とし, 鉄シースから供給される Fe と化学反応させることにより, 結晶構造が低密度な FeSe 超伝導体 (正方晶構造) へと相変態させる. その結果, 線材コア密度を大幅に上昇させることが可能となり, さらにシースとの界面結合性も同時に改善される. 本手法を用いて 3 芯の鉄シース FeSe 線材を作製し, $T_{c-\text{onset}} = 11 \text{ K}$, 輸送臨界電流密度 $J_c = 588 \text{ A/cm}^2$ を達成した.

次に, より高い J_c を実現するために, 比較的高い $T_c \sim 14 \text{ K}$ を有する $\text{Fe}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ を用いた線材作製を試みた. 先行研究では, 「線材コア結晶内での相分離」が問題となっていたが, そこに構造相変態 PIT 法を応用することで, 相分離を起こさない $\text{Fe}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ 超伝導線材の作製 ($T_c = 12.1 \text{ K}$) に成功した. さらに, 出発原料組成を最適化することで, 「超伝導を阻害する結晶内の過剰鉄量の抑制」にも成功し, 最適化した $\text{Fe}(\text{Te}_{0.4}\text{Se}_{0.6})$ 線材において最高の $T_c = 13.5 \text{ K}$ を達成した.

一方, 得られた超伝導線材の輸送 J_c は FeSe 線材に比べて低く, その原因を解明するためにセルフフラックス法により作製した良質な単結晶を用いて, 超伝導特性, 及び結晶異方性の研究を行った. これらの結果から, $\text{Fe}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ の超伝導特性は微量な過剰鉄の侵入にも, その超伝導特性が強く影響されることがわかり, 構造相変態 PIT 法をもってしても, $\text{Fe}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ 超伝導線材のさらなる高性能化は難しいという結論を得た.

そこで, 3 元系で比較的単純な結晶構造を有する, KFe_2Se_2 に着目し, その線材化を試みた. KFe_2Se_2 は, $\text{Fe}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ のような過剰鉄侵入による超伝導特性の低下が無く, $T_c > 30 \text{ K}$ を有する高温超伝導体であるが, 大気中で不安定な K を含むため, 有効な線材化プロセスは報告されていなかった. そこで, 構造相変態 PIT 法を KFe_2Se_2 に適用し, 比較的簡単に $T_c = 29.1 \text{ K}$ を有する $\text{KFe}_2(\text{Se}_{0.92}\text{S}_{0.08})_2$ 線材を作製することに成功した. しかしながら得られた $\text{KFe}_2(\text{Se}_{0.92}\text{S}_{0.08})_2$ 線材では通電 J_c を観測できず, その原因として KFe_2Se_2 多結晶は本質的に超伝導相と非超伝導相の相分離が生じるため, 超伝導転移は観測されても J_c が非常に小さくなってしまうことが明らかになった.

以上、鉄カルコゲナイド系超伝導体の線材化手法として、新たに構造相変態 PIT 法を開発し、 FeSe 、 $\text{Fe}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ 、 $\text{KFe}_2(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$ 線材の作製に成功した。また、本手法は他の層状超伝導体にも同様に適用可能であると考えられる。一方、鉄カルコゲナイド系では結晶構造の不安定性や超伝導相の相分離などの要因で高い J_c が得られないことも明らかになった。

これらの結果を踏まえ、最後に鉄カルコゲナイド系超伝導体の線材化に最適な線材コアの結晶性を明らかにするために、 FeSe の結晶グレインサイズと超伝導特性、及び結晶構造安定性の相関の研究を行なった。その結果、 FeSe 系では超伝導体のグレインサイズが小さくなるにつれ、非超伝導相である単斜晶相が結晶表面に形成されることを見出した。従って、鉄カルコゲナイド系超伝導線材のさらなる高性能化には、結晶粒径を大きく成長させることが重要であり、具体的には金属基板上に超伝導体結晶を成長させる手法である *Courted conductor* 線材のような線材形態が最適であるとの結論が得られ、今後の実用線材の開発に関する極めて重要な指針が示された。

以下に本論文の章構成を示す。

第 1 章では、超伝導に関する諸現象、線材化の歴史、そして本研究の対象物質である鉄系超伝導体について述べると同時に、本研究の目的を示す。

第 2 章では、実験手法および原理、実験機器に関して記述する。

第 3 章では、鉄カルコゲナイド系超伝導線材の先行研究の問題点を明らかにし、本研究において開発した構造相変態 PIT 法の詳細を記す。

第 4 章では、構造相変態 PIT 法を用いて作製した FeSe 超伝導線材の超伝導特性を評価し、構造相変態 PIT 法の有用性を示す。

第 5 章では、構造相変態 PIT 法により作製した $\text{Fe}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ 超伝導線材の超伝導特性を評価し、 $\text{Fe}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)$ 系における過剰鉄量と超伝導特性・異方性の相関を議論する。

第 6 章では、構造相変態 PIT 法により作製した KFe_2Se_2 超伝導線材の超伝導特性について示す。また、 KFe_2Se_2 多結晶における結晶構造安定性を議論する。

第 7 章では、 FeSe 多結晶における超伝導特性、磁性、結晶構造のグレインサイズ依存性を調べ、結晶構造の不安定性について議論し、さらに鉄カルコゲナイド系線材においてより高い J_c を達成するための条件を提案する。

第 8 章では、本研究を総括し、今後の課題と展望について記述する。